

BEST AVAILABLE COPY

PCT/JP2004/009578

30. 6. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 6 月 3 0 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 8 6 9 8 6

[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 8 6 9 8 6]

出 願 人
Applicant(s): 日 本 ゼ オ ン 株 式 会 社

REC'D. 19 AUG 2004

WIPO

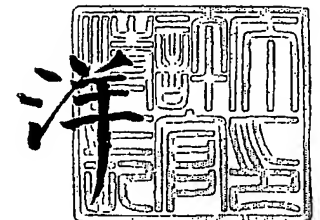
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 8 月 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 6 9 4 2 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 030551JP

【提出日】 平成15年 6月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01G 9/058

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社
 会社内

 【氏名】 森 英和

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式
 会社内

 【氏名】 車 金柱

【特許出願人】

 【識別番号】 000229117

 【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100108800

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 星野 哲郎

 【電話番号】 03-5524-2323

【選任した代理人】

 【識別番号】 100101203

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 山下 昭彦

 【電話番号】 03-5524-2323

【選任した代理人】

【識別番号】 100104499

【弁理士】

【氏名又は名称】 岸本 達人

【電話番号】 03-5524-2323

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 131968

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0302854

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電気二重層キャパシタ用電極の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 粒子状エラストマーと、炭素質材料とを粉体状で混合して粉末状混合物を得る工程と、得られた粉末状混合物を乾式成形することにより電極層を形成する工程とを有する電気二重層キャパシタ用電極の製造方法。

【請求項 2】 前記粒子状エラストマーが、架橋構造を有するものであることを特徴とする請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】 前記乾式成形が加圧成形であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】 前記加圧成形を、集電体を設置した成形型内で行うことを特徴とする請求項 3 に記載の製造方法。

【請求項 5】 前記粉末状混合物 100 重量部当たり、前記結着剤を 0.1 ～ 50 重量部、炭素質材料を 50 ～ 99.9 重量部含む請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の製造方法により得られる電気二重層キャパシタ用電極。

【請求項 7】 請求項 6 に記載の電極を有する電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は電気二重層キャパシタ用電極の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

分極性電極と電解質界面で形成される電気二重層を利用した電気二重層キャパシタは、メモリバックアップ電源として近年急速に需要が伸びている。また、電気自動車用電源等の大容量を必要とされる用途への適用が注目されている。

【0003】

電気二重層キャパシタ用の電極は、活物質としての炭素材料と、結着剤と、必

要に応じ加えられる導電性付与剤とを含む電極形成用組成物を成形して電極層とし、該電極層が集電体である金属箔または金属メッシュ等と積層された構造を有する。

【0004】

電極層の成形法として、加圧成形法が知られている。例えば、特許文献1、2には、炭素微粉末と、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）などの含フッ素重合体からなる結着剤と、液状潤滑剤とを含む電極形成用組成物を加圧成形して電極層を成形する方法が提案されている。また、特許文献3には、活性炭と結着剤としてのPTFEとの混練物を金属製集電極と一体化して加圧成形して電極を作成する方法も提案されている。

【0005】

しかしながら、PTFEを結着剤として用いる場合には、電極形成用組成物を予備混練して、PTFEを繊維状にする必要があり、また予備混練の際に添加する混練助剤を除去する必要があるなど、工程が煩雑になるという問題があった。また、PTFEを予備混練する際に、繊維化された部分と繊維化されていない部分とが生じるため、電極層を薄膜状に成形する場合に表面が凹凸になりやすく、電極強度が不足したり、得られる電気二重層キャパシタの性能が不十分となる場合があった。

【0006】

PTFE以外の結着剤を用いる方法として、特定の粒子径の活性炭と特定の粒子径のプラスチック粉末を、該プラスチックの融点付近の温度で板状の電極層を成形する方法も提案されている（特許文献4）。しかし、この方法では得られる電極が柔軟性に欠けるため、電極を捲回して容器に収納する際に、電極層がひび割れたり、集電体から脱落する場合があった。また、得られる電気二重層キャパシタの性能も十分ではなかった。

【0007】

また、特許文献5には、エラストマーを結着剤に用いる方法として、ラテックスと活性炭を混合して脱水し、得られた凝集物を粉碎造粒して加圧成形する方法が提案されている。さらに、特許文献6には、スチレンブタジエンゴムまたはア

クリロニトリルブタジエンゴムのキシレン溶液と活性炭を混合、乾燥して得られた混合物を加圧成形する方法も提案されている。しかし、これらの文献に記載の方法ではやはり工程が煩雑であり、また得られる電気二重層キャパシタの性能も十分ではなかった。

【特許文献 1】

特開昭 6 3 - 1 0 7 0 1 1 号公報

【特許文献 2】

特開平 2 - 2 3 5 3 2 0 号公報

【特許文献 3】

特開平 9 - 3 0 6 7 9 8 号公報

【特許文献 4】

特開平 4 - 2 2 0 6 2 号公報

【特許文献 5】

特開昭 6 2 - 1 6 5 0 6 号公報

【特許文献 6】

特開平 8 - 2 5 0 3 8 0 号公報

【 0 0 0 8】

【発明が解決しようとする課題】

上記のような従来技術の問題点に鑑み、本発明の目的は、容量が大きい電気二重層キャパシタを与える電極を、簡略化された工程で工業的有利に製造する方法を提供することである。

【 0 0 0 9】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った。その結果、ラテックスと活性炭を混合する方法ではラテックス中の乳化剤等により活性炭の細孔が埋まるため、また、プラスチック粉末を結着剤に用いる方法や、スチレンブタジエンゴムまたはアクリロニトリルブタジエンゴムのキシレン溶液と活性炭を混合する方法では、結着剤が活性炭の表面を覆うので、それぞれ得られる電気二重層キャパシタの容量が低下する場合があることを見出した。

【0010】

さらに粒子状のエラストマーと炭素質材料を粉体状で混合して得られる粉末状混合物を集電体上で加圧成形することにより効率よく電気二重層キャパシタ用電極を成形できること、および該電極を用いてなる電気二重層キャパシタが高い静電容量を示すことを見出し、これらの知見に基づき本発明を完成するに至った。

【0011】

かくして第一の本発明によれば、粒子状エラストマーと、炭素質材料とを粉体状で混合して粉末状混合物を得る工程と、得られた粉末状混合物を乾式成形することにより電極層を形成する工程とを有する電気二重層キャパシタ用電極の製造方法が提供される。

【0012】

前記粒子状エラストマーは、架橋構造を有するものであることが好ましい。

【0013】

また、前記乾式成形は、加圧成形であることが好ましい。

【0014】

さらに、前記加圧成形は、集電体を設置した成形型内で行うことが好ましい。

【0015】

加えて、前記粉末状混合物は、粉末状混合物100重量部当たり、前記結着剤を0.1～50重量部、炭素質材料を50～99.9重量部含んでいることが好ましい。

【0016】

第二の本発明によれば、上記のいずれかの製造方法により得られる電気二重層キャパシタ用電極が提供される。

【0017】

第三の本発明によれば、上記の電極を有する電気二重層キャパシタが提供される。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の電気二重層キャパシタ用電極を構成する成分、製造方法につい

て説明する。

【0019】

(1) 電極成分

本発明の電気二重層キャパシタ用電極の電極層は、結着剤である粒子状エラストマーと、炭素質材料を含有する。

【0020】

<粒子状エラストマー>

本発明で、粒子状エラストマーは結着剤の役割を有する。これら粒子状エラストマーを結着剤として用い、炭素質材料と粉体状で混合することにより均一な分散が可能になる。本発明の粒子状エラストマーは、架橋構造を有することが好ましい。具体的には、共役ジエンや多官能エチレン性不飽和単量体を、単独重合あるいは共重合させることで架橋構造を有する重合体とすることができ、エラストマーを粒子形状を有するものとできる。共役ジエンとしては、ブタジエン、イソプレン等が挙げられ、多官能エチレン性単量体としては、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレートなどのジメタクリル酸エステル類；トリメチロールプロパントリメタクリレートなどのトリメタクリル酸エステル類；ジビニルベンゼンなどのジビニル化合物；等が挙げられる。

【0021】

また、これらは、ラジカル共重合性単量体と共重合していてもよい。ラジカル共重合性単量体の例としては、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどのアクリル酸エステル；メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシルなどのメタクリル酸エステル；スチレンなどの芳香族ビニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの α , β -エチレン性不飽和ニトリル化合物；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸などのエチレン性不飽和カルボン酸；等が挙げられる。

【0022】

本発明の粒子状エラストマーとして好ましいものは、例えば、架橋構造を有するアクリレート系ポリマーを主成分とするものが挙げられ、具体的にはアクリル酸2-エチルヘキシル／メタクリル酸／アクリロニトリル／エチレングリコール

ジメタクリレート共重合体、アクリル酸 2-エチルヘキシル/メタクリル酸/メタクリロニトリル/ジエチレングリコールジメタクリレート共重合体、アクリル酸ブチル/アクリロニトリル/ジエチレングリコールジメタクリレート共重合体、アクリル酸ブチル/アクリル酸/トリメチロールプロパントリメタクリレート共重合体などが挙げられる。これら架橋構造を有する粒子状エラストマーを結着剤として用いると、活性炭の表面や細孔が結着剤で覆われる割合が少なくなり、内部抵抗の上昇や静電容量の低下を抑制することができるので好ましい。

【0023】

粒子状エラストマーの粒子径は、通常 $0.0001 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ である。粒子径がこの範囲であると、炭素質材料との混合時の取扱いが容易で、かつ少量で結着性に優れる。ここで、粒子径は、透過型電子顕微鏡写真で無作為に選んだポリマー粒子 100 個の径を測定し、その算術平均値として算出される個数平均粒子径である。

【0024】

粒子状エラストマーのガラス転移温度 (T_g) は、通常 $-60^\circ\text{C} \sim 20^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-40^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$ である。 T_g が高すぎると結着力が低下し、低すぎると粒子状エラストマーが活物質表面を覆って内部抵抗が増加する場合がある。

【0025】

<炭素質材料>

本発明で用いる炭素質材料は、炭素質物質からなる「活物質」および「導電性付与剤」を含む。

【0026】

電気二重層キャパシタに用いられる活物質としては、活性炭、ポリアセン等が挙げられ、比表面積が $200 \sim 3500 \text{ m}^2/\text{g}$ である粉末が好ましく用いられる。また、カーボンファイバ、カーボンウスカ、グラファイト等の繊維、又は粉末も比表面積が $200 \sim 3500 \text{ m}^2/\text{g}$ であれば成型性を損なわない範囲で使用する事ができる。活性炭としては、フェノール系、レーヨン系、ピッチ系、またはヤシガラ系等を使用することができる。活物質の粒子径が $0.1 \sim 10$

0 μm 、さらに好ましくは1～20 μm であると、キャパシタ用電極の薄膜化が容易で、容量密度も高くできるので好ましい。

【0027】

導電性付与剤としては、アセチレンブラック、ケチエンブラック、カーボンブラック等が挙げられ、上記活物質と混合して使用する。導電性付与剤の好ましい粒子径は0.1～100 μm である。導電性付与剤を併用することにより、前記活物質同士の電氣的接触が一段と向上し、電気二重層キャパシタの内部抵抗が低くなり、かつ容量密度を高くすることができる。

【0028】

本発明において、炭素質材料（活物質および導電性付与剤）の使用量は、全電極成分の固形分100重量部あたり、通常50～99.9重量部、好ましくは70～98重量部、より好ましくは80～96重量部である。活物質と導電性付与剤の配合比率は、活物質100重量部に対し、導電性付与剤が0.1～20重量部、好ましくは2～10重量部である。

【0029】

(2) 電極の製造方法

<粉末状混合物の作成>

本発明の電気二重層キャパシタ用電極の製造方法では、まず、上記の粒子状エラストマーと、炭素質材料とを粉体状で混合することによって、粉末状混合物を得る。

【0030】

本発明において、「粉体状で混合」とは、粒子状エラストマーおよび炭素質材料がそれぞれ粒子形状を維持した状態で混合することを言い、粒子形状を維持できる限りにおいて水や溶剤等を含んでいてもよいが、混合時の固形分濃度は通常50重量%以上、好ましくは60重量%以上、より好ましくは70重量%以上である。固形分濃度がこの範囲であると、粒子状エラストマーおよび炭素質材料の凝集等がなく、粒子形状を維持できる。

【0031】

例えば、粒子状エラストマーは、乾燥したエラストマー粒子を用いてもよいが

、炭素質材料を混合機に仕込み、攪拌下、水に分散させたラテックス状の粒子状エラストマーを噴霧添加してもよい。噴霧添加することで、水、および結着剤は炭素質材料に均一に吸着され、炭素質材料と結着剤は粉体状に保たれる。

【0032】

混合に使用する混合機は、上記の結着剤と、炭素質材料とを粉体状で混合できるものであれば特に限定されない。具体的には、ヘンシェルミキサー、オムニミキサー等が好ましく用いられる。混合時間は、通常数秒～1時間程度、好ましくは1～5分である。混合温度も特に限定されないが、通常は室温でよい。

【0033】

<電極層の作成>

上記得られた粉末状混合物は、乾式成形されることにより電極層となる。本発明の乾式成形とは、前記粉末状混合物を直接電極層の形状に成形する方法をいう。このような方法としては、例えば、加圧成形法、粉体成形法、ロール圧延法、押出し成形法などがあげられ、中でも加圧成形法が好ましい。

【0034】

加圧成形は、上記粉末状混合物を枚葉型プレス機、ロール式プレス機等により電極層の形状に形成する。加圧成形は、成型型を用い、型内で電極層を形成する方法が好ましい。この方法によれば、粉末状混合物の型内への供給、加圧成形、作成した電極層の取り出しといった一連の工程を自動化できるため、無人での連続生産が可能になる。また、大きさ、形状の異なる電極も成型型を変えるだけで製造でき、かつ小型の成形設備で製造可能であるので、多品種の電極の生産に好適である。加圧温度は、結着剤のガラス転移温度、および粒子径等によって異なるが、室温から用いられる結着剤の耐熱温度までの範囲で選択すればよい。好ましくはガラス転移点 T_g から、 $10 \sim 30^\circ\text{C}$ 高い温度である。圧力は、温度にもよるが、所望の電極密度とすることができれば特に限定されるものではない。

【0035】

成形される電極層の厚みは、 $50 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$ 、電極層の密度は $0.5 \text{ g/cm}^3 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ であるのが好ましく、使用目的によって求められる内部抵抗との関係で決められる。内部抵抗が小さければ電極層の密度も厚みも

大きくすることができ、その結果としてエネルギー密度を上げることができる。但し、電極層の密度は上げ過ぎると電解液の浸透性が悪化するため、 $0.7/\text{cm}^3 \sim 0.9/\text{cm}^3$ が好ましい。

【0036】

<電極の作成>

上記成形された電極層を、集電体と積層することにより電極が得られる。集電体は、導電性材料からなるものであれば特に限定されないが、例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレスなどの金属材料が好ましい。金属材料は、シート状（金属箔）、フィルム状、または網状のものを用いることができる。また、カーボン繊維織物、マット、導電ゴムシートおよびこれらの積層物も集電体として用いることができる。中でも金属箔が好ましく、アルミニウム箔が特に好ましい。金属箔の厚みは、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、特に好ましくは $10 \sim 50 \mu\text{m}$ である。

【0037】

集電体は、その表面に導電性接着剤の層を形成したものを用いてもよい。導電性接着剤は、少なくとも導電性付与剤と結着剤を有するものであり、導電性付与剤と、結着剤と、必要に応じ添加される分散剤とを水または有機溶媒中で混練することにより製造することができる。得られた導電性接着剤を、集電体に塗布、乾燥して導電性接着剤の層が形成される。電極層と集電体間の結着性を向上させるとともに内部抵抗の低下に寄与する。

【0038】

導電性接着剤に用いられる導電性付与剤としては、前記電極成分の説明において例示した導電性付与剤いずれをも用いることができる。また、結着剤としては、エラストマーを用いることができ、好ましくは前記の粒子状エラストマーである。また、分散剤としては、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース類、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリアクリル酸（塩）、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン、各種変性デンプンなどを用いることができる。各成分の使用量は、導電性付与剤100重量部に対して結着剤が乾燥重量基準で $5 \sim 20$ 重量部、分散剤が乾燥重量基準で $1 \sim 5$ 重量部であることが

好ましい。上記結着剤の使用量が少なすぎると電極層と集電体との接着が不十分になる場合がある。一方、結着剤の使用量が多すぎると導電性付与剤の分散が不十分になり、内部抵抗が大きくなる場合がある。また、上記分散剤の使用量が少なすぎても導電性付与剤の分散が不十分になる場合がある。一方、分散剤の使用量が多すぎると該導電性付与剤が分散剤によって被覆され、内部抵抗が大きくなる場合がある。

【0039】

混練に用いる混練機としては、導電性付与剤の分散を均一にするとの観点からは、剪断力を加えることができるものが好ましく、具体的には、ボールミル、サンドミル、顔料分散機、らい潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサーなどを用いることができる。

【0040】

導電性接着剤の集電体への塗布方法も特に制限されない。例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバー스로ール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗りなどによって塗布される。塗布する量も特に制限されないが、乾燥した後に形成される導電層の厚さが通常 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $2 \sim 7 \mu\text{m}$ となるように調整される。

【0041】

電極層と集電体を積層して電極を得る方法は特に限定されない。例えば、加圧成形により成形した電極層に集電体の金属箔を張り合わせる方法や、金属を電極層に蒸着する方法が挙げられる。また、電極層の加圧成形を成形型内で行う場合は、集電体を設置した成形型内に前記粉末状混合物を供給し、加圧成形を行うと、電極層の形成と同時に電極層と集電体とを積層することが可能であり、工程を簡略化することができるので好ましい。

【0042】

また、押出し成形やロール圧延により連続的にシート状の電極層を成形する場合は、集電体としてロール状の金属圧延箔コイルを用い、該ロールから連続的に金属箔を引き出して電極層と連続的に積層することができる。得られたシート状の電極はさらにプレス処理を行い電極密度を上げてよい。

【0043】

(3) 電気二重層キャパシタ

本発明の電気二重層キャパシタは、上記の製造方法で得られる電極を有するものである。電気二重層キャパシタは、上記の電極と、電解液、セパレーター等の部品を用いて、常法に従って製造することができる。具体的には、例えば、セパレーターを介して電極を重ね合わせ、これをキャパシタ形状に巻く、折るなどして容器に入れ、容器に電解液を注入して封口して製造できる。

【0044】

本発明の電気二重層キャパシタ製造に用いられる電解液は、特に限定されないが、非水電解液が好ましく、耐電圧が高い有機溶媒系の電解液が特に好ましい。

【0045】

電解質としては、従来より公知のものがいずれも使用でき、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリエチルモノメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラエチルアンモニウムヘキサフルオロフォスフェートなどが挙げられる。

【0046】

これらの電解質を溶解させる溶媒（電解液溶媒）も、一般的に電解液溶媒として用いられるものであれば特に限定されない。具体的には、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどのカーボネート類；γ-ブチロラクトンなどのラクトン類；スルホラン類；アセトニトリルなどのニトリル類；が挙げられ、これらは単独または二種以上の混合溶媒として使用することができる。中でも、カーボネート類が好ましい。電解液の濃度は通常0.5モル/L以上、好ましくは0.8モル/L以上である。

【0047】

セパレーターとしては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン製の微孔膜または不織布、一般に電解コンデンサ紙と呼ばれるパルプを主原料とする多孔質膜など公知のものを用いることができる。また、セパレーターに代えて固体電解質あるいはゲル電解質を用いてもよい。

【0048】

【実施例】

以下に、実施例、比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。以下の実施例において、「%」は特に断りのない限り質量基準である。また、本実施例中のポリマー粒子径は、透過型電子顕微鏡写真で無作為に選んだポリマー粒子100個の径を測定し、その算術平均値として算出される個数平均粒子径であり、ポリマーのガラス転移温度(T_g)は、示差走査型熱量計(DSC)により、10℃/分で昇温して測定した値である。

【0049】**<電極層および電気二重層キャパシタの作製>****(実施例1)****(電極層の作成)**

粒子径8 μm の活性炭170重量部をヘンシェルミキサーで攪拌しながら、T_g-5℃のカルボキシ変性スチレン/ブタジエン系架橋ゴム粒子の40%水分散体(粒子径0.12 μm)20重量部を10分かけて噴霧添加した。ついでアセチレンブラック20重量部を10分かけて添加、混合して粉末状混合物を得た。

得られた粉末状混合物を、4 cm×6 cmの金型内に4.5 g仕込み、1トンプレスで80℃で加熱下加圧して、厚さ300 μm の電極層シートを得た。

(集電体の作製)

アセチレンブラック100重量部、10%カルボキシメチルセルロース水溶液(セロゲン7H;第一工業製薬社製)20重量部、カルボキシ変性スチレン/ブタジエン共重合体ラテックス(BM-400B;日本ゼオン社製、40%水分散体)31.3重量部、軟水10.2重量部をニーダーにて混練した後、さらに軟水で希釈して、光散乱法で測定したアセチレンブラックの平均粒子径が0.5 μm で固形分濃度30%の導電性接着剤を得た。この導電性接着剤を厚さ30 μm のアルミニウム箔に塗布、乾燥し、厚みが5 μm の導電性接着剤層を有する集電体を得た。

(電極および電気二重層キャパシタの作製)

前記の集電体を4 cm×6 cmの矩形に切ったものを、導電性接着剤層を有す

る面が上になるようにして、4 cm×6 cmの金型底部に設置し、前記の粉末状混合物を金型内に4.5 g仕込み、80℃で加熱下、1トンプレスで加圧成形して、電極層の厚さが300 μmである電極を得た。

上記により得られた電極2枚を用いて、電極層が内側になるように厚さ40 μmのセルロース繊維製セパレーターを挟み、さらに両側から厚さ2 mm、幅5 cm、高さ7 cmの2枚のガラス板で挟持し、素子とした。

上記素子を200℃で3時間減圧加熱することにより素子の不純分を除去した後、電解液を減圧下含浸させてポリプロピレン製の角型有底筒状容器に収容し、電気二重層キャパシタを作製した。電解液としてはプロピレンカーボネートに1.5 mol/Lの濃度でトリエチルモノメチルアンモニウムテトラフルオロボレートが溶解した溶液を用いた。

【0050】

(実施例2)

カルボキシ変性スチレン／ブタジエン系架橋ゴム粒子の40%水分散体に代えて、アクリル酸2-エチルヘキシル／メタクリル酸／アクリロニトリル／エチレンジメタクリレート共重合体粒子の40%水分散体（粒子径：15 μm、T_g：-50℃）を用いた他は、実施例1と同様にして電極層および電気二重層キャパシタを作製した。

【0051】

(比較例1)

粒子径8 μmの活性炭粉末160重量部、カーボンブラック20重量部、PTFE粉末20重量部からなる混合物に、エタノールを104重量部加え混合した。この混合物を直方体状に予備成形し、押出し絞り比が40で断面が矩形のノズルを用いてペースト押出し成形を行った。得られた押出し物を用いて実施例1と同様に加圧成形し、250℃で30分間乾燥してエタノールを除去して厚さ300 μmの電極層シートおよび電極層の厚み300 μmの電極を形成した。得られた電極を用いて、実施例1と同様にして電気二重層キャパシタを作製した。

【0052】

(比較例2)

粒子径 $8\ \mu\text{m}$ の活性炭粉末 160 重量部とカーボンブラック 20 重量部を、溶液重合で製造したスチレンブタジエンゴムのキシレン溶液中に混合分散させ、乾燥してキシレンを除去した後に実施例 1 と同様に加圧成形し、厚さ $300\ \mu\text{m}$ の電極層シートおよび電極層の厚み $300\ \mu\text{m}$ の電極を形成した。得られた電極を用いて、実施例 1 と同様にして電気二重層キャパシタを作製した。

【0053】

(比較例 3)

実施例 1 で用いたカルボキシ変性スチレン／ブタジエン系ゴム粒子の水分散体をさらに水で希釈し、ゴム粒子の濃度が 1 % の水分散体とした。このゴム粒子の水分散体 800 重量部に粒子系 $8\ \mu\text{m}$ の活性炭 170 重量部とカーボンブラック 20 重量部を添加し、攪拌混合した。この混合液を乾燥して水分を除去し、得られた凝集物を粉碎、造粒して得られた粉末を実施例 1 と同様に加圧成形して厚さ $300\ \mu\text{m}$ の電極層シートおよび電極層の厚み $300\ \mu\text{m}$ の電極を形成した。得られた電極を用いて、実施例 1 と同様にして電気二重層キャパシタを作製した。

【0054】

(比較例 4)

カルボキシ変性スチレン／ブタジエンゴム粒子の水分散体に代えて、粒子径 $20\ \mu\text{m}$ のポリエチレン粉末 8 重量部を用いた他は、実施例 1 と同様にして電極および電気二重層キャパシタを作成した。

【0055】

<電極層および電気二重層キャパシタの評価>

上記実施例 1、2 および比較例 1～4 で得られた電極層および電気二重層キャパシタを、下記項目により評価し、その結果を、比較例 1 を標準とした相対評価とした。結果を表 1 に示す。

【0056】

(電極層の引張り強度)

JIS K6251 に準じて測定した。シート状に成形した電極層を 250°C で 1 時間乾燥した後、1 号形のダンベル状試験片の形状に打ち抜き、雰囲気温度 25°C にて引張速度 $20\ \text{mm}/\text{分}$ で引張試験を行い、最大荷重を測定した。この

測定を3回繰り返し、最大荷重の平均値をシートの断面積で除した値をこの電極層の引張り強度とした。なお、ロール圧延した方向のシートの引張り強さを測定するため、ダンベル状試験片はその長さ方向がロール圧延した押出し方向となるように打ち抜いた。電極層の引張り強度が大きいほど、亀裂、破壊が生じにくく、形状保持性に優れる。

【0057】

(内部抵抗、静電容量)

電流密度 20 mA/cm^2 で直流抵抗と静電容量を測定し、単位体積あたりの静電容量(容量密度)と内部抵抗を算出した。静電容量は大きいほど、また、内部抵抗は小さいほど、キャパシタとしての性能が良好であることを示す。

【0058】

(評価基準)

◎: 比較例1よりも20%以上良い結果が得られた。

○: 比較例1よりも良好な結果が得られた。

△: 比較例1と同等の結果が得られた。

×: 比較例1よりも劣る結果となった。

【0059】

【表1】

	静電容量	内部抵抗	電極層強度
実施例1	○	○	○
実施例2	◎	◎	◎
比較例1	△	△	△
比較例2	×	×	○
比較例3	×	×	○
比較例4	×	×	×

【0060】

表1より、本発明(実施例1、2)によれば、電極層強度に優れ、かつ容量が

大きく内部抵抗が少ない電気二重層キャパシタが得られることが分かる。比較例 1～4 は、特に容量、内部抵抗について、実施例に比べて劣っていた。

【0061】

以上、現時点において、もっとも、実践的であり、かつ、好ましいと思われる実施形態に関連して本発明を説明したが、本発明は、本願明細書中に開示された実施形態に限定されるものではなく、請求の範囲および明細書全体から読み取れる発明の要旨或いは思想に反しない範囲で適宜変更可能であり、そのような変更を伴う電気二重層キャパシタ用電極やその製造方法、および電気二重層キャパシタもまた本発明の技術的範囲に包含されるものとして理解されなければならない。

【0062】

【発明の効果】

以上に説明したように、本発明によれば、容量が大きい電気二重層キャパシタを与える電極を、簡略化された工程で工業的有利に製造する方法を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 容量が大きい電気二重層キャパシタを与える電極を、簡略化された工程で工業的有利に製造する方法を提供する。

【解決手段】 粒子状エラストマーと、炭素質材料とを粉体状で混合して粉末状混合物を得る工程と、得られた粉末状混合物を乾式成形することにより電極層を形成する工程とを有する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 8 6 9 8 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 2 9 1 1 7]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号

氏 名 日本ゼオン株式会社